

24.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 9 2 1 4 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 9 2 1 4 8 ]

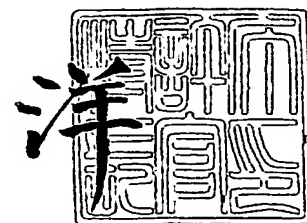
出      願      人            富 士 フ ィ ル ム ア ー チ 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 5 年   1 月   6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 9 8 1 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 COP-01120  
【提出日】 平成15年11月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02B 5/20  
G03F 7/00

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルムアーチ株式  
会社内  
【氏名】 根本 洋一

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルムアーチ株式  
会社内  
【氏名】 佐々木 伸成

【特許出願人】  
【識別番号】 591221097  
【氏名又は名称】 富士フイルムアーチ株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100079049  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中島 淳  
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】  
【識別番号】 100084995  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 加藤 和詳  
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】  
【識別番号】 100085279  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西元 勝一  
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】  
【識別番号】 100099025  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 福田 浩志  
【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 006839  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0311534

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

染料、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を、基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥して塗布膜を形成する工程と

、  
前記塗布膜上に、特定のパターンを露光する工程と、  
露光された前記塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程と、  
現像処理された前記塗布膜に紫外線を照射する工程と、  
を含むことを特徴とするイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。

**【請求項 2】**

前記アルカリ可溶性樹脂が、分子中に重合性二重結合を有する請求項 1 に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】イメージセンサ用カラーフィルタの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、イメージセンサ（CCD、CMOS等）に用いられる高精細なカラーフィルタの着色像を形成するのに好適なイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イメージセンサに用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法や印刷法、電着法、顔料分散法が知られている。このうち顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法であり、これらは顔料を使用しているため、得られた塗膜は光や熱等に安定である。そして、フォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度が高く、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタを作製するのに好適な方法として広く利用されている。

【0003】

顔料分散法によるカラーフィルタの作製においては、ガラス基板等の上に顔料を含む感放射線性組成物をスピコートやロールコート等によって塗布・乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し更に現像する。次いで、得られたパターン像の耐溶剤性や耐現像性、耐熱性を高めるために加熱処理（ポストバーク）工程が施され、塗膜の硬化を促進させて高耐久性の永久塗膜を得ている。このような工程を経ることによって第2色目以降の工程をできるだけ安定的に行なえるようにし、この操作を所望の色相数に合わせて複数繰り返すことでカラーフィルタを得ることができる。

【0004】

そして、液晶表示素子用カラーフィルタを作製する場合は通常、各色画素の間を遮光するためにブラックマトリックスと呼ばれる遮光層がコントラストを向上させる目的で設けられる。このため、各画素とブラックマトリックスとの間に隙間ができないように、各画素のパターンプロファイルは順テーパのパターンを形成するのが普通である。

【0005】

これに対し、イメージセンサ用カラーフィルタの場合は、画素の1辺の長さが $5\mu\text{m}$ 以下の高精細で高密度であることが望まれるため、ブラックマトリックス等を設けずに各画素を独立させる必要がある。しかしながら、各画素を独立させたために、各画素を形成するにあたってしばしば、基材との接地面積が増加する方向にパターン像が変形する「すそ引き」や、ポストバークを行なった際に画素の角が丸まる「熱グレ」が発生してしまい、パターン断面のプロファイルが矩形の画素が得られない問題がある。すそ引きや熱グレは微小なパターンの変形であり、従来のような大きな画素では問題とならないが、小画素では画素間距離が短くなるために膜厚減や混色を伴って各画素を所望の色に構成できない。特に高精細化が求められるイメージセンサ用のカラーフィルタにおいては、各画素のパターンプロファイルは重要な要素の一つである。

【0006】

また、上記した顔料分散系の場合においては、顔料の粒子径が大きく露光時の紫外線を散乱させるため解像度が向上しないことから高精細化の要望に応えるには限界があった。また更に、顔料の粒子径には分布があるため、色ムラのない均一な画素を形成するのが難しく、微細パターンが要求されるイメージセンサ用途としての使用には限界があった。これらの問題を解消する技術として、従来から染料を用いることによって、解像度を向上し画素内の色分布を均一にする例が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

染料を用いる方法には主として、基板上に染料を含む感光性組成物を用いたパターン像を形成し、形成されたパターン像を後から染色する染色法が用いられてきた。しかしながら、染色法は他の方法と比較して染色の度合いをコントロールするのが難しく、工程が複

雑である等の問題があった。したがって、染色法と顔料分散法との欠点を解決するための手段として、染料を溶解して含む感光性組成物を用いてイメージセンサ用のカラーフィルタを作製する方法が検討されている。

#### 【0008】

特にイメージセンサ用途である場合、イメージセンサの小型化の市場要求からカラーフィルタの厚みを薄くすることが求められ、具体的にはその膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以下であることが要求されている。このような薄い膜厚のカラーフィルタとしながら十分な色度を保持するためには、カラーフィルタを形成する硬化性組成物中に多量の染料（少なくとも固形分中に10質量%以上）を含有させることが必要となる。しかし、あまり染料の含有率を増やすと相対的に硬化性成分の割合が低下してまう結果、組成物の光硬化性、光硬化後の耐熱性、非硬化部の現像性および非硬化部の残膜率が低下してしまう。そして、現像工程における光硬化部の残膜率の低下を起こして色度が低下したり、さらにポストベークの際には「すそ引き」や「熱ダレ」を伴ったパターン変形を招来して色度が変化してしまう等の大きな問題があった。

#### 【0009】

特にポストベークの際のパターン変形の問題は、顔料系に比し含有量の多い染料系において顕著であり、上記の顔料分散法による顔料系カラーフィルタにおいては、硬化膜内に熱安定性のある顔料が分散していることで光硬化膜全体の耐熱性が高く、また「フィラー効果」によって形状が崩れにくいパターンが得られ、上記のようなパターン変形の問題は生じにくい。

#### 【0010】

以上のように、イメージセンサ用カラーフィルタは、高精細であることが求められることから染料含有の硬化性組成物が検討されているが、同時に薄膜化の要求をも満たすには、カラーフィルタを形成する硬化性組成物中に染料を高濃度で含有させる必要がある。しかし、染料系の場合、顔料系のような「フィラー効果」は期待できない。したがって、硬化膜中に存在する高濃度の染料は、膜物性を低下させる要因となり、結果的にすそ引きや熱ダレを伴って画素パターンプロファイルを悪化させていた。

#### 【0011】

このような状況に関連し、パターンプロファイルのよい画素を得る技術として、1,3,5-トリアジン誘導体とN-フェニルグリシン類とを組合せて光重合開始剤成分に含む技術が提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、これは顔料系であるため、染料系である場合に生じ得るパターンプロファイルの悪化を改善し得るものではない。

#### 【0012】

また、顔料系のレジストを用いた現像後の膜に紫外線照射を施す（加熱と共に）ことは知られている（例えば、特許文献3参照）。しかし、これは顔料系であり、ポストベークの被対象物であるレジスト形状の保障を目的とするものではなく、ポストベーク時の下地平坦化膜の熱分解を防止するものである。更に、顔料系の組成物を用いてポストベークと共に紫外線照射を施すことも知られている（例えば、特許文献4参照）。これもまた顔料系であり、二色目以降の色汚染を防止する目的で乾燥処理（ポストベーク）以外に紫外線照射をも行なうものである。また更に、半導体製造用フォトリソ技術において、ポジ型レジスト膜に加熱に加えて紫外線照射を施す技術も知られている（例えば、特許文献5参照）。ポジ型の場合、加熱及び紫外線照射はパターン形成した際の非照射領域、すなわち未だ非反応の領域に対して更に行なわれるものである。これらはいずれも染料系ではなく、したがって既述のように染料量の多い染料系に構成されたときに問題となるパターンプロファイルの悪化の解消を目的としたものではなく、パターンプロファイルについては何ら開示がない。

#### 【0013】

上記以外に、イソシアネート基を介して感光性のビニル基を導入した感光性共重合化合物を用いて耐熱性等を向上させるもの（例えば、特許文献6参照）、エポキシ基と不飽和二重結合を有する単量体からなる重合体に不飽和カルボン酸が付加されたアクリル系樹脂

を用いて硬化後のパターン耐熱性を向上させるもの（例えば、特許文献7参照）も提案されている。しかしながら、前者ではアルカリ可溶性樹脂が二重結合を有しないため、高精細かつ高密度が要求されるイメージセンサにおけるパターンプロファイルを良化するまでに至っておらず、後者では200℃を超える熱硬化を行なうため、熱に弱い染料を用いた系では染料の退色が起こる可能性があった。

【特許文献1】特開平6-75375号公報

【特許文献2】特開2000-19728号公報

【特許文献3】特開平11-153708号公報

【特許文献4】特開平10-339959号公報

【特許文献5】特開平10-261571号公報

【特許文献6】特開平6-230212号公報

【特許文献7】特開平9-106072号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

以上のように、従来における技術はいずれも顔料系や半導体製造用（ポジ）に係るものであり、特に染料を用いることで高精細な矩形状に構成されたイメージセンサ用のカラーフィルタを作製するにあたり、熱処理なく良好にパターン形成でき、ポストバークした場合でも熱ダレ等を伴って変形（丸みを帯びたりすそ引きするなど）したり、パターンプロファイルが悪化するのを効果的に改善できる技術は、未だ確立されていないのが現状といえる。

【0015】

本発明は、上記に鑑みなされたものであり、略矩形に構成されて断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができ、ポストバーク等の加熱処理を行なった場合でも染料含有の画素における熱ダレ等による変形を効果的に防止することができるイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> 染料、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を、基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥（プリバーク）して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜上に、特定のパターンを露光する工程と、露光された前記塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程と、現像処理された前記塗布膜に（好ましくは加熱処理すると共に）紫外線を照射する工程（ポストキュア）と、を含むことを特徴とするイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

<2> 前記アルカリ可溶性樹脂が、分子中に重合性二重結合を有する前記<1>に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、略矩形に構成されて断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができ、ポストバーク等の加熱処理を行なった場合でも染料含有の画素における熱ダレ等による変形を効果的に防止することができるイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法は、着色剤として染料を含有する組成物を用い、該組成物の現像後（ポストバークする場合には現像後ポストバーク前）に紫外線照射する光硬化処理（以下、「ポストキュア」ともいう。）を行なうことを特徴とするものである。以下、本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法について詳

述する。

#### 【0019】

本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法は、後述の本発明に係る光硬化性組成物を、基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥（プリベーク）して塗布膜を形成する工程（以下、「塗膜形成工程」ともいう。）と、形成された塗布膜上に特定のパターンを露光する工程（以下、「露光工程」ともいう。）と、露光された塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程（以下、「現像工程」ともいう。）と、現像処理された塗布膜に紫外線を照射する工程（以下、「ポストキュア工程」ともいう。）とで構成したものである。これらの工程を経ることで染料で着色され、矩形状でパターンプロファイルの良好な画素パターンが設けられてなるイメージセンサ用カラーフィルタを作製することができる。また場合により、前記ポストキュア工程の後において更にポストベークを行なうようにすることができる。

#### 【0020】

前記塗膜形成工程は、本発明に係る光硬化性組成物を基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スリット塗布等の塗布方法を用いて塗布し、更に乾燥して感光性組成物膜（塗布膜）を形成する。塗布は、基板の上に直接、あるいは他の層を介して行なうことができる。

#### 【0021】

前記基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス（R）ガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。これらの基板は、各画素を隔離するブラックマトリックスが形成されている場合もある。

また、これらの基板上に必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化の為に、下塗り層を設けてもよい。

#### 【0022】

前記露光工程は、前記塗膜形成工程において形成された塗布膜に、例えばマスク等を介して特定のパターンを露光する。露光の際に使用される放射線としては、特に g 線、h 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられる。

#### 【0023】

前記現像工程は、露光された塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程である。前記アルカリ現像液としては、本発明に係る光硬化性組成物を溶解、かつ、露光部（放射線照射部）を溶解しないものであればいかなるものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤及びその組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

#### 【0024】

前記有機溶剤としては、本発明に係る光硬化性組成物を調製する際に使用可能な後述の溶剤が挙げられる。また、前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセン等を含む水溶液が挙げられる。

#### 【0025】

本発明に用いられるアルカリ現像液は、アルカリ濃度が好ましくは pH 11~13、さらに好ましくは pH 11.5~12.5 となるように調整されたアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ濃度が、pH 13 を超えるとパターンの荒れや剥離、残膜率の低下が生じることがあり、pH が 11 未満であると現像速度が遅くなったり、残渣の発生がみられることがある。本工程では、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いて現像処理を好適に行なうことができる。現像方法には、例えばディップ法、スプレー法、パドル法等があり、現像温度は 15~40℃ とすることが好ましい。また、現像後は一般に流

水にて洗浄を行なう。

【0026】

そして本発明においては、前記現像工程の後（ポストベークを行なうときには現像工程後ポストベーク前）に更に、現像処理された塗布膜に（好ましくは加熱処理すると共に）紫外線を照射するポストキュアを行なうポストキュア工程が設けられる。このポストキュア工程において、現像後のパターン像をポストキュアする、またポストベークする場合にはポストベーク前に予めポストキュアすることによって、染料を用いて構成された塗布膜（すなわち最終的に画素を構成する膜）における熱ダレやすそ引きによる変形を効果的に防止することが可能で、略矩形の形状を有し、矩形断面のパターンプロファイルの良好な画素を必ずしも加熱することなく形成することができる。

【0027】

本発明におけるポストキュアは、紫外線を照射することにより行なう。該紫外線の波長は、光硬化性組成物中に含有される光重合開始剤に固有の吸収波長に依存するが、200～300nmとするのが好適である。紫外線の光源としては、例えば高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ等を使用することができ、同時に加熱処理するようにしてもよい。照射時間としては、10～180秒、好ましくは20～120秒、更に好ましくは30～60秒である。また、紫外線照射と同時に加熱処理する場合にはポストキュアをより促進させることができるが、本発明においては必ずしも必須ではない。光硬化性組成物によっては、加熱によりパターンプロファイルが損なわれることがある。また、本発明において光硬化性組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂の分子中に重合性二重結合を有する場合にはポストキュアは更に促進され、紫外線照射時間を短縮できたり、現像後の塗膜への加熱処理を不要とするすることも可能となる。

【0028】

また、前記ポストキュア工程の後には、場合によりポストキュア後の塗布膜を更に充分に硬化させる目的で、加熱処理（ポストベーク）を施すことができる。ここでの加熱温度は、100～300℃が好ましく、150～250℃がさらに好ましい。また、加熱時間としては10分～1時間程度が好ましく、5分～30分程度がより好ましい。

【0029】

本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法においては、少なくとも染料とアルカリ可溶性樹脂と重合性モノマーと光重合開始剤とで構成された光硬化性組成物が用いられる。この光硬化性組成物は、一般に更に溶剤を用いて構成することができ、さらに必要に応じ添加物など他の成分を用いて構成することができる。

【0030】

[染料]

本発明に係る光硬化性組成物は、染料の少なくとも一種を含有する。本発明において使用可能な染料には、特に制限はなく、従来より（特にカラーフィルタ用として）公知である染料から適宜選択して使用することができる。

具体的な例として、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平-94821号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に記載の染料が挙げられる。



## 【0031】

化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントゲン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、等の染料を好適に使用することができる。

## 【0032】

また、アルカリ現像を行なうレジスト系に構成される場合には、現像によってバインダー及び／又は染料を完全に除去するという観点から、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用することができる。その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、及び／又は、これらの誘導体等も有用である。以下、前記酸性染料について説明する。

## 【0033】

## —酸性染料—

酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有するものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、光硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択されるのが好ましい。

## 【0034】

以下に酸性染料の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。例えば、

acid alizarin violet N;  
acid black 1, 2, 24, 48;  
acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 45,  
62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 103, 112, 113,  
120, 129, 138, 147, 158, 171, 182, 192, 243, 324:  
1;  
acid chrome violet K;  
acid Fuchsin;  
acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50;  
acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63,  
74, 95;  
acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34,  
35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 9  
1, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 1  
43, 145, 150, 151, 158, 176, 183, 198, 211, 215, 2  
16, 217, 249, 252, 257, 260, 266, 274;  
acid violet 6B, 7, 9, 17, 19;  
acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 3  
6, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 11  
6, 184, 243;

Food Yellow 3;

及びこれらの染料の誘導体が挙げられる。

## 【0035】

上記のうち、acid black 24; acid blue 23, 25, 29,  
62, 80, 86, 87, 92, 138, 158, 182, 243, 324:1; aci  
d orange 8, 51, 56, 74, 63, 74; acid red 1, 4, 8  
, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151, 18  
3, 217; acid violet 7; acid yellow 17, 25, 29  
, 34, 42, 72, 76, 99, 111, 112, 114, 116, 184, 243;

Acid Green 25; 等の染料及びこれらの染料の誘導体が好ましい。

【0036】

また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、C. I. Solvent Blue 44, 38, C. I. Solvent Orange 45, Rhodamine B, Rhodamine 110, 2, 7-Naphthalenedisulfonic acid, 3-[(5-chloro-2-phenoxyphenyl)hydrazono]-3, 4-dihydro-4-oxo-5-[(phenylsulfonyl)amino]-, 等の酸性染料、及びこれらの染料の誘導体も好適に使用することができる。

【0037】

前記染料の本発明に係る光硬化性組成物中における含有量としては、該組成物の固形分に対して、5~70質量%が好ましく、10~65質量%がより好ましく、また、画素の濃度とその断面の矩形性とのバランスを図る観点からは20~60質量%が特に好ましい。

【0038】

[アルカリ可溶性樹脂]

本発明に係る光硬化性組成物は、アルカリ可溶性樹脂の少なくとも一種を含有する。アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像性を有するカルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有し、アルカリ可溶性樹脂が酸価100~250mg KOH/gの範囲にあるものが好適である。

具体的な例として、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶性であると共に弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。このほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。

【0039】

前記アルカリ可溶性樹脂は、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級及び3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

他の親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んだモノマー等も有用である。

【0040】

本発明においては特に、分子中に重合性二重結合(エチレン性不飽和基)を有する高分子重合体を含むものが好適である。分子中に二重結合を有する高分子重合体は、アルカリ可溶性でありエチレン性不飽和結合等の二重結合を有するものであれば用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合を有するポリマー等を挙げることができる。

【0041】

この場合、アルカリ可溶性樹脂の全体量に占める「分子中に重合性二重結合を有する高

出証特2004-3119814

分子重合体」の割合としては、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上が特に好ましい。該割合が、10質量%未満であると画素のパターンプロファイルが矩形からずれてしまうことがある。また、アルカリ可溶性樹脂中に占める二重結合の量としては、樹脂1グラム中のミリモル量で表示したときに1~5 mmol/gが好ましく、より好ましくは1~4.5 mmol/g、更に好ましくは1.5~4.0 mmol/gである。

#### 【0042】

次に、エチレン性不飽和性基を有するポリマーの例を示す。但し、炭素-炭素不飽和結合が含まれていれば下記に限定されるものではない。

エチレン性不飽和性基を含有するポリマーとしては、OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、これらと共重合可能なアクリル系もしくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基と反応性を有するエポキシ環と炭素-炭素不飽和結合基とを有する化合物（例えばグリシジルアクリレートのような化合物）を反応させて得られる化合物等が使用できる。OH基と反応性を有するものとしてはエポキシ環のほか、酸無水物、イソシアネート基を有し、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また、特開平6-102669号、特開平6-1938号の公報に記載の、エポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和もしくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。COOHのようなアルカリ可溶化基と炭素-炭素不飽和基とを併せ持つ化合物として、例えば、ダイヤナールNRシリーズ（三菱レイヨン（株）製）、Photomer 6173（COOH含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd.、製）、ビスコートR-264、KSレジスト106（いずれも大阪有機化学工業（株）製）、サイクロマーPシリーズ、ブラクセル CF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業（株）製）、Ebecryl 3800（ダイセルユーシービー（株）製）などが挙げられる。このうち、クロトニル基、アクリル基、メタクリル基、アリル基、プロピルエステル基、ビニルエステル基、及びアリルオキシアルキル基から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する高分子重合体が有用であり、特にアクリル基、メタクリル基、及びアリル基より選択される少なくとも一種を側鎖に有する高分子重合体が有用である。

#### 【0043】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、3,000~300,000が好ましく、5,000~100,000がさらに好ましく、10,000~80,000が特に好ましい。

#### 【0044】

前記アルカリ可溶性樹脂の本発明に係る光硬化性組成物中における含有量は、0.5~15質量%が好ましく、1.0~12質量%がより好ましい。該含有量が、0.5質量%未満であると現象の進行が遅くなり製造コストの増大を招く可能性があり、15質量%を超えると良好なパターンプロファイルが得られなくなることがある。

#### 【0045】

##### 〔重合性モノマー〕

本発明に係る光硬化性組成物は、重合性モノマーの少なくとも一種を含有する。重合性モノマーとしては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましく、その例として、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールブ

ロバントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリ (アクリロイロキシエチル) イソシアヌレート、その他グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後 (メタ) アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート等の多官能のアクリレートやメタクリレート、及びこれらの混合物を挙げることができ、更に、日本接着協会誌 Vol. 20、No. 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

#### 【0046】

重合性モノマーの本発明に係る光硬化性組成物中における含有量は、該組成物の固形分に対して、0.1~90質量が好ましく、1.0~80質量%がさらに好ましく、2.0~70質量%が特に好ましい。

#### 【0047】

##### [光重合開始剤]

本発明に係る光硬化性組成物は、光重合開始剤の少なくとも一種を含有する。光重合開始剤は、上記の重合性モノマー及び分子中に重合性二重結合を有する場合のアルカリ可溶性樹脂の重合が可能のものであれば特に限定はなく、重合特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点から選択されることが望ましい。

#### 【0048】

例えば、ハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、 $\alpha$ -アミノケトン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を用いて好適に構成することができる。

#### 【0049】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物として、例えば、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び4-(p-アミノフェニル)-2,6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物、等が挙げられる。

その他市販品として、みどり化学社製のTAZシリーズ (例えば、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123など) 等が挙げられる。

#### 【0050】

オキシム系化合物としては、特に限定はなく、例えば、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン、1-(4-メチルスルファニル-フェニル)-ブタン-1,2-ブタン 2-オキシム-O-アセタート、1-(4-メチルスルファニル-フェニル)-ブタン-1-オンオキシム-O-アセタート、ヒドロキシイミノ-(4-メチルスルファニル-フェニル)-酢酸エチルエステル-O-アセタート、ヒドロキシイミノ-(4-メチルスルファニル-フェニル)-酢酸エチルエステル-O-ベンゾアート、等が挙げられる。

#### 【0051】

$\alpha$ -アミノケトン系化合物としては、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ (例えば、イルガキュア907、イルガキュア369など)、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、等が挙げられる。

#### 【0052】

これら光重合開始剤には増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体的な例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フ

ルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-tert-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(又はミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物等、チヌビン1130、同400等が挙げられる。

#### 【0053】

上記光重合開始剤以外に更に、以下に示す他の公知の光重合開始剤を使用することもできる。具体的には、米国特許第2, 367, 660号明細書に記載のビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号及び第2, 367, 670号明細書に記載の $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に記載のアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に記載の $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号及び第2, 951, 758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に記載のトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物、等を挙げることができる。

更には、ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物、ハロメチル-s-トリアジン化合物から選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリアル置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、オキシム系化合物、等が挙げられる。

#### 【0054】

前記ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物の例としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。

#### 【0055】

また、PANCHIM社製のTシリーズ(例えば、T-OMS、T-BMP、T-R、T-Bなど)、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261など)、ダロキュアシリーズ(例えばダロキュア1173など)等も有効である。その他、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-(o-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル等も有用に用いられる。

## 【0056】

本発明においては、紫外線波長領域に最大吸収を有する光重合開始剤を併用することもできる。

この場合は特に、ポストキュア時における照射を紫外線領域の波長光を用いて好適に行なうことができる。紫外線領域の波長光を用いたときには、短時間にポストキュアを完了することが可能であり、その後に更にポストベークを行なった場合でも、染料を主に含む画素において生じやすい熱ダレやすそ引きによる変形を効果的に防止することができ、矩形で断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができる。

## 【0057】

具体的な例として、300nm以下の紫外域に極大吸収波長を有する光重合開始剤の少なくとも一種と、300nmを超える波長域（例えば310～420nm）に極大吸収波長を有する光重合開始剤の少なくとも一種とを含む、二種以上の光重合開始剤を用いて好適に構成することができる。この場合には、単に二種以上の光重合開始剤を含むのではなく、極大吸収波長が300nmを超える光重合開始剤と共に極大吸収波長が300以下の光重合開始剤を含有して、パターン露光を300nmを超える（特に310～420nm）波長光により、ポストキュアを300nm以下の短波長光により行なうようにすることができる。

## 【0058】

上記のように構成する場合、300nmを超える波長域（例えば310～420nm）に極大吸収波長を有する光重合開始剤は既述の光重合開始剤から選択することができる。また、300nm以下の紫外域に極大吸収波長を有する光重合開始剤としては、例えば、Epacure T2T (Fratelli Lambert社製)、Kayacure BTC, Kayacure ITX (日本化薬社製)等のカルボニル化合物、Vicure 55 (Stauffer AKZO社製)等のジカルボニル化合物、Esacure KIP100F, Esacure KT37 (Siebel Hegner社製)、FIRST DEAP (FIRST CHEMICAL社製)等のアセトフェノン化合物、BENZON B, BENZON PS-8A (和光純薬社製)等のベンゾインエーテル化合物、Kayacure EPA, Kayacure DMBI (日本化薬社製)等のアミノカルボニル化合物、Triazine A, Triazine PP, Triazine B (Panchim社製)等のハロゲン化物などを挙げることができる。

## 【0059】

光重合開始剤の本発明に係る光硬化性組成物中における含有量は、前記重合性モノマー及び分子中に重合性二重結合を有する場合のアルカリ可溶性樹脂の総固形分に対して、0.01～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～20質量%が特に好ましい。該含有量が、0.01質量%未満であると重合反応が進み難くなることがあり、50質量%を超えると重合率は大きくなるが分子量が低くなり、膜強度が弱くなることがある。

## 【0060】

本発明に係る光硬化性組成物には上記以外に、更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましい。例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

## 【0061】

## [溶剤]

本発明に係る光硬化性組成物は、一般には必要に応じ更に溶剤を用いて構成することができる。溶剤は、既述の各種成分の溶解性や、組成物としたときの塗布性を満足するものであれば限定されないが、特に染料、アルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選択されることが好ましい。

## 【0062】

前記溶剤の例としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イ

ソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

【0063】

3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；また、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；

【0064】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；

【0065】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；或いは、芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等；が挙げられる。

【0066】

上記溶剤のうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好適である。

【0067】

[他の成分]

本発明に係る光硬化性組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を加えることができる。

【0068】

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4



ーメチルー6-ｵｰｵﾞｵﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ)、2, 6-ｼﾞ-ｵｰｵﾞｵﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ等の酸化防止剤; 2-(3-ｵｰｵﾞｵﾞﾙ-5-メチルー2-ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌｴﾆﾙ)-5-ｸﾛﾛﾍﾞﾝﺯﾄﾘｱﺯ-5-ｵｰｵﾞｵﾞﾙ、ｱﾙｺｷｼﾍﾞﾝﺯﾌｴﾉﾝ等の紫外線吸収剤; およびﾍﾟﾘｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ等の凝集防止剤を挙げることができる。

#### 【0069】

また、未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、光硬化性組成物における現像性の更なる向上を図る場合には、光硬化性組成物に更に、有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸を添加することができる。具体的な例として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸などの脂肪族モノカルボン酸; シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸などの脂肪族ジカルボン酸; トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸などの脂肪族トリカルボン酸; 安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸などの芳香族モノカルボン酸; フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸などの芳香族ポリカルボン酸; フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸などのその他のカルボン酸が挙げられる。

#### 【0070】

本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法により得られたイメージセンサ用カラーフィルタは、CCD等のイメージセンサに好適であり、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS素子等に好適である。このイメージセンサ用カラーフィルタは、例えばCCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

#### 【0072】

##### (実施例1)

##### <Yellow画素の形成>

##### 1) 光硬化性組成物Yの調製

下記組成を混合して溶解し、光硬化性組成物Yを調製した。

##### <組成>

・エチルラクトート (溶剤)	...	734部
・サイクロマーP (ダイセル化学工業 (株) 製)	...	116部
(アルカリ可溶性樹脂)		
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	...	80部
(重合性モノマー; 日本化薬 (株) 製)		
・CGI-124	...	20部
(o-アシルオキシム系光重合開始剤; チバガイギー (株) 製)		
・Valifast Yellow 1101	...	50部
(染料; オリエント化学工業 (株) 製)		

#### 【0073】

##### 2) 下塗り層付シリコンウエハー基板の作製

6 inchシリコンウエハーをオープン中で200℃のもと30分以上加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に下塗り用樹脂CT2000L (富士フイルムアーチ (株) 製) を乾燥膜厚2μmになるように塗布し、更に220℃のオープン中で1時間加熱



乾燥させて下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

【0074】

### 3) 塗布膜の露光・現像

前記1) で調製した光硬化性組成物Yを、前記2) で得られた下塗り層付シリコンウエハー基板の下塗り層上に塗布し、光硬化性の塗布膜を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ になるように、 $100^\circ\text{C}$ のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（ブリーク）を行なった。

【0075】

続いて、形成された塗布膜に対し、i線ステップ露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して $365\text{nm}$ の波長でパターンが $2\mu\text{m}$ 四方の黄色用Islandパターンマスクを通して $40\sim 520\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射した。その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板をスピン・シャワー現像機（DW-30型；（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000（富士フイルムアーチ（株）製）を60質量%の濃度になるように水で希釈した現像液を用いて $23^\circ\text{C}$ で60秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハー基板にYellowパターンを形成した。

【0076】

Yellowパターンが形成されたシリコンウエハー基板を真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハー基板を回転数 $50\text{rpm}$ で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、その後スプレー乾燥した。

【0077】

### 4) ポストキュア及びポストベーク

乾燥後のシリコンウエハー基板を、温度可変のホットプレート上に該ウエハー基板が接するようにして載置すると共に、UVキュア装置AEW-612A（高圧水銀ランプ；大日本スクリーン（株）製）を用いて、シリコンウエハー基板に形成されたYellowパターンに対して紫外線を照射した（ポストキュア）。このときのホットプレートの温度及び紫外線照射時間は、下記表1に示す「条件1」の通りである。引き続き、下記表1の「条件1」に示すように、 $200^\circ\text{C}$ に調温した前記ホットプレート上で更に5分間加熱することによってポストベークした。このようにして、Yellow画素（Y画素）を形成した。

【0078】

### 5) 評価

上記のようにして形成したYellow画素について、下記の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

—パターンプロファイルの評価—

まず、測長SEM（S-7800H、日立製作所（株）製）により上記のYellow画素の形成過程において、ポストベーク前の画素パターンの幅を測定し、パターンマスク幅と同じ $2\mu\text{m}$ の幅になるパターンを選択した。次に、選択した該パターンについて、現像後（ポストキュア前）およびポストベーク後のYellowパターンについてそれぞれ1つのパターンの断面が観察できるように分割して試料を作製し、SEM（S-7800H、日立製作所（株）製）を用いて形状を観察、写真撮影をした。

次に、パターン断面を撮影したSEM写真から、パターンの厚みA、及びパターン上部の平坦面端部からそのスノ端部までの長さB（図1を参照）を測り、長さBを厚みAで除して比 $B/A$ を求め、パターンプロファイルを評価するための指標とした。比 $B/A$ は、値が小さいほどパターンプロファイルが良好な矩形状であることを示し、特にパターンプロファイルが理想的な矩形状をなすときは1になる。

【0079】

—耐溶剤性の評価—

色度計MCPD-1000（大塚電子（株）製）を用いて、形成されたYellow画

素を室温の乳酸エチル（EL）に30分間浸漬する前後での色度変化、すなわち色差（ $\Delta E_{ab}$ 値）を測定し、 $\Delta E_{ab}$ 値を耐溶剤性の程度を示す指標とした。 $\Delta E_{ab}$ 値は、値の小さい方が耐溶剤性に優れることを示す。また特に、2色目以降の塗布時における混色防止の目安として、色差 $\Delta E_{ab}$ 値は小さいことが望まれる。

#### 【0080】

##### <Red画素の形成>

次に、Yellow画素の形成に用いた光硬化性組成物Yの〈組成〉中の、染料をValifast Red 3304（染料；オリエント化学工業（株）製）に代えて光硬化性組成物Rを調製したこと以外、上記の<Yellow画素の形成>と同様にして、シリコンウエハー基板上のY画素の非形成領域にRed画素（R画素）を形成し、更に同様の測定、評価を行なった。なお、i線照射時にはパターンが2 $\mu$ m四方の赤色用Islandパターンマスクを用いた。測定、評価の結果は下記表2に示す。

#### 【0081】

##### <Blue画素の形成>

次に、Yellow画素の形成に用いた光硬化性組成物Yの〈組成〉中の、染料をValifast Blue 2620（染料；オリエント化学工業（株）製）に代え、更にアルカリ可溶性樹脂を「ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液（共重合比[モル比]=70／30、固形分45%、重量平均分子量5000；アルカリ可溶性樹脂）」に代えて光硬化性組成物Bを調製したこと以外、上記の<Yellow画素の形成>と同様にして、シリコンウエハー基板上のY画素及びR画素の非形成領域にBlue画素（B画素）を形成し、更に同様の測定、評価を行なった。なお、i線照射時にはパターンが2 $\mu$ m四方の青色用Islandパターンマスクを用いた。測定、評価の結果は下記表2に示す。

以上のようにして、3色よりなるイメージセンサ用カラーフィルタを作製した。

#### 【0082】

##### 【表1】

##### <ポストキュア及びポストバークの条件>

	ポストキュア		ポストバーク	
	照射時間 [秒]	プレート温度 [°C]	プレート温度 [°C]	加熱時間 [分]
条件1	60	50	200	5
条件2	60	50	なし	
条件3	15	50	200	5
条件4	15	50	なし	
条件5	60	-	なし	
条件6	なし		200	5

#### 【0083】

##### (実施例2)

実施例1の「4）ポストキュア及びポストバーク」において、B画素の形成時におけるポストキュア及びポストバークの条件（表1参照）を、下記表2に示すように「条件1」から「条件2」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

#### 【0084】

##### (実施例3)

実施例 1 の「4) ポストキュア及びポストベーク」において、B 画素の形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件 (表 1 参照) を、下記表 2 に示すように「条件 1」から「条件 3」に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0085】

(実施例 4)

実施例 1 において、光硬化性組成物 B の〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、サイクロマー (アクリル共重合体; ダイセル化学工業 (株) 製) に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0086】

(実施例 5)

実施例 3 において、光硬化性組成物 B の〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、サイクロマー (アクリル共重合体; ダイセル化学工業 (株) 製) に代えたこと以外、実施例 3 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0087】

(実施例 6)

実施例 1 において、光硬化性組成物 B の〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、サイクロマー (アクリル共重合体; ダイセル化学工業 (株) 製) に代えると共に、更に「4) ポストキュア及びポストベーク」での B 画素形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件 (表 1 参照) を、下記表 2 に示すように「条件 1」から「条件 4」に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0088】

(実施例 7)

実施例 1 において、光硬化性組成物 B の〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、サイクロマー (アクリル共重合体; ダイセル化学工業 (株) 製) に代えると共に、更に「4) ポストキュア及びポストベーク」での Y 画素形成時及び B 画素形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件 (表 1 参照) を各々、下記表 2 に示すように「条件 1」から「条件 5」に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0089】

(比較例 1)

実施例 1 の〈Blue 画素の形成〉において、「4) ポストキュア及びポストベーク」でポストキュアを行わずに、スプレー乾燥後そのままポストベークを行なって B 画素を形成するようにしたこと以外、実施例 1 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0090】

(比較例 2)

実施例 4 の〈Blue 画素の形成〉において、「4) ポストキュア及びポストベーク」でポストキュアを行わずに、スプレー乾燥後そのままポストベークを行なって B 画素を形成するようにしたこと以外、実施例 4 と同様にして、Y 画素、R 画素、B 画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表 2 に示す。

【0091】

(比較例 3)

実施例1の<Yellow画素の形成>において、「4）ポストキュア及びポストベーク」でポストキュアを行わずに、スプレー乾燥後そのままポストベークを行なってY画素を形成するようにしたこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

【0092】

(比較例4)

実施例1の<Red画素の形成>において、「4）ポストキュア及びポストベーク」でポストキュアを行わずに、スプレー乾燥後そのままポストベークを行なってR画素を形成するようにしたこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

【0093】

【表2】

	ポストキュア／ポストベークの条件				B/A		色差 ΔEab
	Blue	Yellow	Red		現像後 (ポストキュア前)	ポストキュア/ ポストベーク後	
実施例1	条件1	条件1	条件1	Blue	1.14	1.24	1.67
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
実施例2	条件2	条件1	条件1	Blue	1.14	1.15	1.82
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
実施例3	条件3	条件1	条件1	Blue	1.14	1.56	5.91
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
実施例4	条件1	条件1	条件1	Blue	1.12	1.06	1.29
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
実施例5	条件3	条件1	条件1	Blue	1.12	1.12	3.59
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
実施例6	条件4	条件1	条件1	Blue	1.12	1.05	8.57
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
実施例7	条件5	条件5	条件1	Blue	1.12	1.09	3.63
				Yellow	1.14	1.10	
				Red	1.09	1.16	-
比較例1	条件6	条件1	条件1	Blue	1.14	2.18	44.49
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
比較例2	条件6	条件1	条件1	Blue	1.12	>3.00	41.62
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.16	-
比較例3	条件1	条件6	条件1	Blue	1.14	1.24	1.67
				Yellow	1.14	1.50	
				Red	1.09	1.16	-
比較例4	条件1	条件1	条件6	Blue	1.14	1.24	1.67
				Yellow	1.14	1.16	
				Red	1.09	1.33	-

【0094】

上記表2に示すように、染料を含有する光硬化性組成物からなるパターンにポストキュアを行なった実施例では、ポストキュアを行なわなかった比較例に比し、略矩形でパターンプロファイルの良好な画素が得られ、該画素は混色がなく優れた色相を呈するものであった。ポストキュアは、二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂を用いた系（実施例1～

3)でも有効であり、特にアルカリ可溶性樹脂が二重結合を有する系(実施例4~6)において効果的であった。また、後のポストベークによる熱ダレ等に伴う形状変形も抑えられ、ポストベーク後のパターンプロファイルも良好であった。更に、実施例1及び3の結果からポストキュアでの照射時間は長い方(60秒)が良好であった。

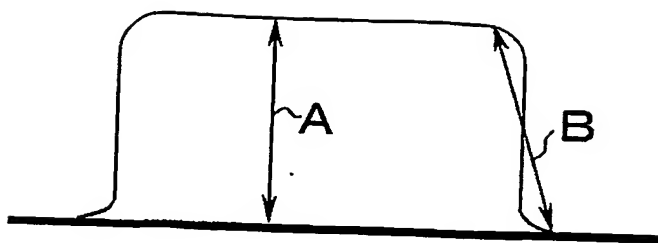
【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】パターンプロファイルの評価に用いるパターンの厚みA及びパターン上部の平坦面端部からそのスノ端部までの長さBを説明するための図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 略矩形に構成されて断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができ、ポストバーク等を行なった場合でも染料含有の画素の変形を効果的に防止し得るイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法を提供する。

【解決手段】 イメージセンサ用カラーフィルタの製造方法が、染料を含む光硬化性組成物を基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜を露光する工程と、露光された塗布膜をアルカリ現像する工程と、アルカリ現像された塗布膜に紫外線を照射する工程と、を含んでいる。

【選択図】 なし

特願 2003-392148

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[591221097]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2001年 5月18日

名称変更

住所

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

氏名

富士フイルムアーチ株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017304

International filing date: 19 November 2004 (19.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-392148  
Filing date: 21 November 2003 (21.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse